

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018203

International filing date: 07 December 2004 (07.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-409801
Filing date: 09 December 2003 (09.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

13.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 9 日
Date of Application:

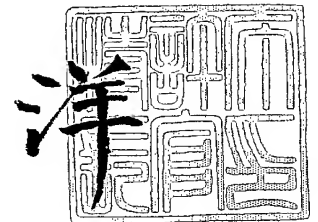
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 8 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 8 0 1]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002835
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 小笠原 英人
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【住所又は居所】 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

(i) テレフタル酸から誘導されるジカルボン酸成分単位 30～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～70 モル%、および/または炭素数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～70 モル%からなるジカルボン酸成分単位 (a-1) (但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は 100 モル%である) と、(ii) ジアミン成分単位として、炭素原子数 4～20 の直鎖脂肪族ジアミン成分単位および/または炭素原子数 4～20 の側鎖を有する脂肪族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位 (a-2) を 100 モル%からなるポリアミド樹脂 (A) 30～80 質量%、無機充填材 (B) 10～60 質量%および白色顔料 (C) 5～50 質量%からなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物を射出成形した成形物の 130℃の曲げ弾性率が 4500 MPa～12000 MPa である反射板用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリアミド樹脂 (A) の極限粘度 $[\eta]$ が 0.5～0.9 dl/g の範囲にあり、融点が 260～350℃である請求項 1 記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリアミド樹脂 (A) が、1,6-ジアミノヘキサンをジアミン成分単位の 50～100 モル%含んでなる請求項 1 乃至請求項 2 に記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】

無機充填材 (B) が、ガラス繊維である請求項 1 乃至請求項 3 に記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】

白色顔料 (C) が、酸化チタンである請求項 1 乃至請求項 4 に記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 に記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物から形成される反射板。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 5 に記載の反射板用ポリアミド樹脂組成物から形成される発光ダイオード素子用反射板。

【書類名】明細書

【発明の名称】反射板用樹脂組成物および反射板

【技術分野】

【0001】

本発明は反射板に適した樹脂組成物および該樹脂組成物から形成される反射板に関する。さらに詳しくは、ポリアミド樹脂と、無機充填材および白色顔料からなり、反射率、耐熱性、機械的特性およびインサート成形に好適な反射板に適したポリアミド樹脂組成物および、該樹脂組成物から形成された反射板に関する。

【背景技術】

【0002】

光を効率的に利用するため反射板は種々の局面で利用されているが、近年、装置の小型化、光源の小型化、特に半導体化（半導体レーザー、発光ダイオード以下LEDと略称）が進んでいる。そのため、反射板に対しては機械的強度のみならず、耐熱性が良好で、精密に成形できることが要求されている。特に、高反射率の反射板を得るには特殊なインサート成形をすることも行われておりそのような用途に利用できることが樹脂組成物に要求されている。この分野では、LCP（液晶ポリマー）や耐熱ポリアミド樹脂が使用されてきた。LCPは耐熱性と耐光性および成形時の流動性に優れているが、封止樹脂との密着性が非常に悪いという欠点を有している。また、1,9-ジアミノノナンからなるポリアミド樹脂に無機充填材を配合してなる反射板用樹脂組成物（WO 03/085029号公報参照）が提案されているがインサート成形したものに使用上の問題がある。

【特許文献1】WO 03/085029

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、成形物の機械強度、耐熱性に優れ、しかも精密なインサート成形したものに使用上の問題がない樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、このような状況に鑑みて鋭意検討した結果、本発明のポリアミド樹脂（A）、無機充填材（B）および白色顔料（C）からなる樹脂組成物であり、温度130℃の雰囲気中での曲げ弾性率が4500MPa～12000MPaである反射板用ポリアミド樹脂組成物が、成形物とした時機械強度、耐熱性に優れ、しかも精密なインサート成形したものに使用上の問題がないことを見出し本発明を完成した。

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、従来のポリアミド系樹脂と白色顔料との組成物が持つ、高い光線反射率、高い耐光性を有しており、しかも、インサート成形したフープ材と樹脂からなる反射板成形品が封止剤によるLEDのセット工程、半田リフロー工程などの後工程での問題が発生しない反射板用ポリアミド樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】

[ポリアミド樹脂（A）]

ポリアミド樹脂（A）ジカルボン酸成分単位（a-1）とジアミン成分単位（a-2）からなる。

【0008】

[ジカルボン酸由来構成単位（a-1）]

本発明で使用するポリアミド樹脂（A）を構成するジカルボン酸成分単位（a-1）は、

テレフタル酸成分単位 30～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～70 モル%、および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～70 モル%であることが好ましい。このうちテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位としては、例えばイソフタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびこれらの組合せが好ましい。

【0009】

また、脂肪族ジカルボン酸成分単位は、その炭素原子数を特に制限するものではないが、炭素原子数は 4～20、好ましくは 6～12 の脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸などが挙げられる。この中でも、アジピン酸が好ましい。

【0010】

また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位を 100 モル%とするとき、テレフタル酸成分単位は、30～100 モル%、好ましくは 40～100 モル%、さらに好ましくは 40～80 モル%の量で含有され、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位は 0～70 モル%、好ましくは 0～60 モル%、さらに好ましくは 20～60 モル%の量で含有され、および／または炭素原子数 4～20、好ましくは 6～12 の脂肪族ジカルボン酸成分単位は、0～70 モル%、好ましくは 0～60 モル%、さらに好ましくは 20～60 モル%の量で含有されることが好ましい。また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位 (a-1) として、上記のような構成単位とともに、少量、例えば、10 モル%以下程度の量の多価カルボン酸成分単位として具体的には、トリメリット酸およびピロメリット酸等のような三塩基酸および多塩基酸を挙げることができる。

【0011】

[ジアミン成分単位 (a-2)]

本発明で使用するポリアミド樹脂 (A) を構成するジアミン成分単位 (a-2) は、直鎖および／または側鎖を有する炭素原子数 4～20、好ましくは 6～12 の脂肪族ジアミンが好ましい。

【0012】

直鎖脂肪族ジアミン成分単位 of 具体的な例としては、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンが挙げられる。この中でも、1, 6-ジアミノヘキサンが好ましい。

【0013】

また、側鎖を有する直鎖脂肪族ジアミン成分単位 of 具体的な例としては、2-メチルー1, 5-ジアミノペタン、2-メチルー1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチルー1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチルー1, 8-ジアミノオクタン、2-メチルー1, 9-ジアミノノナン、2-メチルー1, 10-ジアミノデカン、2-メチルー1, 11-ジアミノウンデカン等が挙げられる。この中では、2-メチルー1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチルー1, 8-ジアミノオクタン、2-メチルー1, 9-ジアミノノナンが好ましい。

【0014】

[ポリアミド樹脂 (A) の特性]

上記のような本発明で用いられるポリアミド樹脂は、温度 25℃、96.5% 硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5～0.9 dl/g、好ましくは 0.6～0.9 dl/g、さらに好ましくは 0.7～0.9 dl/g であることが好ましい。このような範囲にある場合、成形時の流動性に優れる。

また、通常 DSC で測定した融点は 260～350℃、特に 290～335℃ が好ましい。このような範囲にあるポリアミド樹脂では、特に優れた耐熱性を有する。

【0015】

【無機充填材】

無機充填材 (B) としては、繊維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機補強材を使用することができる。さらに詳述すると、無機充填材としては、ガラス繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミックス繊維、炭素繊維、金属炭化物繊維、金属硬化物繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維などの無機繊維が挙げられる。このような繊維状の充填剤としては特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、組成物の成形性が向上すると共に、樹脂組成物から形成される成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常は、0.1~20mm、好ましくは0.3~6mmの範囲にあり、アスペクト比 (L (繊維の平均長) / D (繊維の平均外径)) が、通常は10~2000、好ましくは30~600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。

【0016】

本発明では、発明の効果を損なわない範囲で無機充填材を、ポリアミド樹脂 (A)、無機充填材 (B) および白色顔料 (C) の合計量100質量%に対して、10~60質量%、好ましくは15~50質量%、さらに好ましくは20~40質量%の割合で添加するのが好ましい。

【0017】

【白色顔料】

白色顔料 (C) としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白、硫酸亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミナなどが上げられる。

これらの白色顔料は、単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの白色顔料はシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。たとえばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン系化合物で表面処理されていてもよい。白色顔料としては特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンを使用することにより反射率、隠蔽性といった光学特性が向上する。酸化チタンはルチル型が好ましい。酸化チタンの粒子径は、0.05~2.0 μ m、好ましくは0.05~0.7 μ mである。

【0018】

本発明では、発明の効果を損なわない範囲で白色顔料を、ポリアミド樹脂 (A)、無機充填材 (B) および白色顔料 (C) の合計量100質量%に対して、5~50質量%、好ましくは5~40質量%、さらに好ましくは5~35質量%の割合で添加するのが好ましい。

【0019】

【添加材】

また、本発明では、発明の効果を損なわない範囲で、用途に応じて、以下の添加剤、すなわち、酸化防止剤 (フェノール類、アミン類、イオウ類、リン類等)、耐熱安定剤 (ラクトン化合物、ビタミンE類、ハイドロキノン類、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物等)、耐光安定剤 (ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾフェノン類、ベンゾエート類、ヒンダードアミン類、オギザニリド類等)、他の重合体 (オレフィン類、変性ポリオレフィン類、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、フッ素樹脂、シリコン樹脂、LCP等)、難燃剤 (臭素系、塩素系、リン系、アンチモン系、無機系等) 蛍光増白剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、核剤、種々公知の配合剤を添加することができる。

【0020】

【ポリアミド樹脂 (A) の製造方法】

本発明で用いるポリアミド樹脂 (A) は公知の方法で製造可能であり、ジカルボン酸成

分とジアミン成分との重縮合により製造することができる。例えば、上記のジカルボン酸成分とジアミン成分とをWO 03/085029に記載されているように、触媒の存在下に加熱することにより低次縮合物を得、次いでこの低次縮合物の溶融物に剪断応力を付与することにより重縮合することで製造することができる。

【0021】

〔反射板用ポリアミド樹脂組成物の調整方法〕

本発明の反射板用ポリアミド樹脂組成物を調製するには、各成分を、公知の方法、例えばヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーなどで混合する方法、あるいは混合後さらに一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法により製造することができる。

上記のような方法で得られる本発明の反射板用樹脂組成物は、温度130℃の雰囲気中で測定した曲げ弾性率は、4500MPa～12000MPa、好ましくは4500MPa～10000MPaであることが好ましい。

【0022】

〔反射板〕

本出願明細書において使用する「反射板」なる語には、「板」なる漢字を使用しているが、この語の概念は「板」状の形状を有するのみに限定されず、少なくとも光を放射する方向の面が開放された、または開放されていないケーシングやハウジング一般を包括し、より具体的には、箱状または函状の形状を有するもの、漏斗状の形状を有するもの、お椀状の形状を有するもの、パラボナ状の形状を有するもの、円柱状の形状を有するもの、円錐状の形状を有するもの、ハニカム状の形状を有するもの等、板（平面、球面、曲面等の面）を光を反射する面として有する三次元形状一般をも包含する。本発明においてLED反射板は、通常ポリアミド樹脂、またはポリアミド樹脂と無機充填材とを含んでなる樹脂組成物を射出成形（フープ成形）、溶融成形、押出し成形、インフレーション成形、ブロー成形等の加熱成形により、所望の形状に賦形される。本発明においてLED反射板は、通常、LED素子とその他の部品と、封止樹脂により封止、接合、接着等が行われる。

【0023】

また、本発明の反射板用ポリアミド樹脂組成物および反射板はLED用途のみならず、その他の光線を反射する用途にも適応することができる。具体的な例としては、各種電気電子部品、室内照明、天井照明、屋外照明、自動車照明、表示機器、ヘッドライト等の発光装置用の反射板として使用できる。

【0024】

また、反射板の成形は、本発明の反射板用ポリアミド樹脂組成物を加熱溶融した後所望の形状に賦型し、冷却することにより製造することができる。この賦型には、所望の形状を形成可能な金型内に上記本発明の樹脂組成物を溶融成形する方法などにより製造することができる。具体的には、射出成形法、圧縮成形法、押出し成形法等の公知の方法で、反射板に成形することができる。

【実施例】

【0025】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例において、各性状の測定および評価は以下の方法で行った。

【0026】

〔極限粘度 $[\eta]$ 〕

ポリアミド樹脂0.5gを96.5%硫酸溶液50mlに溶解し、ウベローデ粘度計を使用し、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の条件下で試料溶液の流下秒数を測定し、以下の式に基づき算出した。

$$[\eta] = \eta_{SP} / [C(1 + 0.205 \eta_{SP})] \quad \eta_{SP} = (t - t_0) / t_0$$

$[\eta]$: 極限粘度 (dl/g)、 η_{SP} : 比粘度、 C : 試料濃度 (g/dl)、 t : 試料溶液の流下秒数 (秒)、 t_0 : ブランク硫酸の流下秒数 (秒)

〔融点〕

PerkinElmer社製DSC7を用いて、一旦330℃で5分間保持し、次いで10℃/分の速度で23℃まで降温せしめた後、10℃/分で昇温して行った。このときの融解に基づく吸熱ピークを融点とした。

【0027】

〔曲げ弾性率〕

射出成形で調製した長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの試験片を用いて、スパン26mm、曲げ速度5mm/分、温度130℃雰囲気中で曲げ試験を行い、曲げ弾性率を測定した。

成形機：(株)ソディック プラステック社製、ツパールTR40S3A

シリンダー温度：335℃

金型温度：120℃

曲げ試験機：(株)INTESCO社製 205型

〔反射率〕

射出成形にて作成した、厚み2mmの試験片を用いて470nm、520nm、650nmの波長の反射率を測定した。評価は反射率85%以上を○、85%未満を×と記載した。

成形機：東芝機械(株)製IS-55EPN(シリンダー温度335℃、金型温度120℃)

反射率測定器：ミノルタ(株)CM3500d

〔剥離性評価〕

長さ3mm、幅2.5mm、高さ2mmのカップ状の成形品をフープ成形し、フープ材とカップ状成形品の接触部位に水性インクを垂らし、毛細管現象による水性インクのカップ状成形品とフープ材の接触面への浸入の有無を調べた。評価は染込みなし○、染込みあり×とした。

【0028】

〔実施例1、実施例2、比較例1〕

ポリアミド樹脂、無機充填材および白色顔料を表1に示す割合でタンブラーブレンダーを用いて混合し、(株)プラスチック工学研究所製BT-40、二軸ベント付押出し機に装入し、設定温度320℃で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。

(A1) ポリアミド樹脂

組成：ジカルボン酸成分単位(テレフタル酸/62.5モル%、アジピン酸/37.5%)、ジアミン成分単位(1,6-ジアミノヘキサン/100モル%)

極限粘度 $[\eta]$: 0.8dl/g

融点: 320℃

(B) 無機充填材: ガラス繊維(長さ3mm、アスペクト比300)

(C) 白色顔料: 酸化チタン(粉末状、平均粒径0.21 μ m)

次いで、得られた反射板用樹脂組成物について性状を評価した結果を表1に示す。

【0029】

〔比較例2、比較例3〕

ポリアミド樹脂(A1)を(A2)に変えた以外は実施例1、2および比較例1と同様に行い、ペレット状樹脂組成物を得た。

(A2) ポリアミド樹脂

組成：ジカルボン酸成分単位(テレフタル酸/62.5モル%、アジピン酸/37.5%)、ジアミン成分(1,6-ジアミノヘキサン/100モル%)

極限粘度 $[\eta]$: 1.0dl/g

融点: 320℃

次いで、得られた反射板用樹脂組成物について性状を評価した結果を表1に示す。

【0030】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分 (A 1) (質量%)		60	60	67	—	—
成分 (A 2) (質量%)		—	—	—	67	60
成分 (B) (質量%)		30	25	22	22	30
成分 (C) (質量%)		11	15	11	11	11
[η] (dl/g)		0.8	0.8	0.8	1.0	1.0
曲げ弾性率 (MPa)		6000	5000	4000	4000	6000
反射率	470nm	○	○	○	○	○
	520nm	○	○	○	○	○
	650nm	○	○	○	○	○
剥離性		○	○	×	×	充填不良

【書類名】 要約書

【要約】

【0031】

【課題】

【0032】

本発明は、成形物の機械的強度および耐熱性に優れ、しかも精密なインサート成形した成形体に使用上の問題がない樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】

【0033】

ポリアミド樹脂（A）、無機充填材（B）および白色顔料（C）からなる樹脂組成物であり、該樹脂組成物を射出成形した成形物の、温度130℃の雰囲気中での曲げ弾性率が4500MPa～12000MPaである反射板用ポリアミド樹脂組成物および、該樹脂組成物を成形してなる反射板。

【選択図】

【0034】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 0 9 8 0 1
受付番号	5 0 3 0 2 0 2 2 8 6 1
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 1 5 年 1 2 月 9 日

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 8 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社